

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-508033

(43) 公表日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl.⁹
 C 0 7 H 15/04
 C 1 1 D 1/68
 // A 6 1 K 7/075
 7/50

識別記号
 庁内整理番号
 8615-4C
 9546-4H
 8615-4C
 9164-4C

F I
 C 0 7 H 15/04
 C 1 1 D 1/68
 A 6 1 K 7/075
 7/50

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

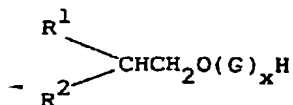
(21) 出願番号 特願平6-520920
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)3月10日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月22日
 (86) 国際出願番号 PCT/SE94/00199
 (87) 国際公開番号 WO94/21655
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月29日
 (31) 優先権主張番号 9300955-3
 (32) 優先日 1993年3月23日
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (SE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, FI, JP, NO, U S

(71) 出願人 ベロル・ノーベル・アー・ペー
 スウェーデン、エス-444 85 ステヌン
 グスンド (番地なし)
 (72) 発明者 ヨハンソン、インイエイエルド
 スウェーデン、エス-416 54 ヨーテボ
 リ、ボーイエルデスガータン、8
 (72) 発明者 ダールグレン、レナルト
 スウェーデン、エス-444 95 エズモー
 ル、ミエールナルベージェン、4
 (74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 アルキルグリコシドおよびその用途

(57) 【要約】

以下の式 (I) で表わされるアルキルグリコシドであ*



(I)

式中、R¹は2-5個好ましくは2-4個の炭素原子を有するアルキル基であり、R²は4-7個好ましくは5または6個の炭素原子を有するアルキル基であり、R¹とR²の炭素原子数の和は7-11好ましくは7-9で

*り、

あり、Gは単糖類残基であり、かつ、xは1-4好ましくは1または2である。また、前記アルキルグリコシドの洗剤組成物における界面活性剤としての用途も開示されている。

【特許請求の範囲】

1. 次の一般式を有するアルキルグリコシド。



式中、 R^1 は2-5個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 は4-7個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^1 と R^2 における炭素原子数の和は7-11であり、 G は単糖類の残基であり、かつ、 x は1-4である。

2. R^1 が2-4個の炭素原子を有するアルキル基であり、かつ、 R^2 が4-6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^1 と R^2 における炭素原子数の和が7-9であることを特徴とする、請求項1に記載のアルキルグリコシド。

3. R^1 が3個の炭素原子を有するアルキル基であり、かつ、 R^2 が5個の炭素原子を有するアルキル基であることを特徴とする、請求項1または2に記載のアルキルグリコシド。

4. G がグルコース残基であることを特徴とする、請求項1、2または3に記載のアルキルグリコシド。

5. x が1または2であることを特徴とする、請求項1-4のいずれか1項に記載のアルキルグリコシド。

6. 請求項1-5のいずれか1項に記載のアルキルグリ

コシドの洗剤組成物における用途。

7. 洗剤組成物が、アルキルグリコシドに加えて、水溶性の可溶化剤および必要に応じて有機錯化剤もしくは無機錯化剤を含むことを特徴とする、請求項6に記載の用途。

8. 可溶化剤が、アルキルエーテルポリグリコール、グリコール、アルコール、ならびに／または第三級および／もしくは第四級アルキルアミンのアルコキシラートからなることを特徴とする、請求項7に記載の用途。

9. 洗剤組成物が、可溶化剤をアルキルグリコシドの重量に対して1:3-3

: 1 となるように含み、かつ、錯化剤をアルキルグリコシドの重量に対して 1 : 10 - 2 : 1 となるように含むことを特徴とする、請求項 6 - 8 のいずれか 1 項に記載の用途。

10. 洗剤組成物が、ラッカー仕上りされていない、またはラッカー仕上りされている金属の表面の油を落とすための組成物であることを特徴とする、請求項 6 - 9 のいずれか 1 項に記載の用途。

【発明の詳細な説明】

アルキルグリコシドおよびその用途

本発明は優れた洗浄力と低い起泡性との有利な組合せを与える新規なアルキルグリコシドに関し、このアルキルグリコシドは、硬質な表面 (hard surface) の洗浄に特に適している。

近年、アルキルグリコシドは、脂肪族アルコールのエチレンオキシド付加物のような他の非イオン性界面活性剤よりも容易に生物分解され得ることが明らかとなってくることから、注目されている。米国特許明細書第 3, 839, 318 号においては、 n -オクチルグルコシド、 n -ヘキシルグルコシド、 n -デシルグルコシド、 n -ドデシルグルコシド、イソデシルグルコシド、イソウンデシルグルコシド、イソトリデシルグルコシドおよびそれに対応するオリゴ糖のようなアルキルグルコシドおよびアルキルオリゴ糖の生成について記載がなされている。米国法定発明登録 H 171 号では、 $R(OG)$ および $R(OG)_x$ の式で表わされるアルキルグリコシドが優れた界面活性剤であると述べられている。これらの式において、 R は、2 位の炭素原子もしくはそれより高位の炭素原子のところで枝分かれしているアルキル基またはアルケニル基であり、その側鎖が、メチル、エチル、イソプロピル、 n -プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルおよびそれらの混合物からなる群から選択され、 R は約 7 個から約 30 個の炭素原子を含み、 G は、グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクト

ース、タローース、アローース、アルトロース、イドース、アラビノース、キシロース、リキソース、リボースおよびそれらの混合物からなる群から選択される糖類であり、かつ、 x は 2 またはそれ以上である。例 1 には、それぞれ実質的に 2-エチルヘキシルグリコシドおよびイソオクチルグリコシドから構成される 2 つの生成物の混合物の生成に関する記載が含まれている。

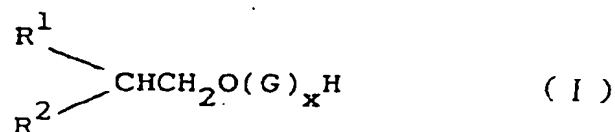
DE 20 36 472 号、EP 306 650 号、EP 306 651 号および EP 366 652 号においても、とりわけ、アルキルグリコシドに関する記載がなされている。

アルキルグリコシドは、一般的には容易に生物分解され得るにも関わらず、広

い応用範囲の中で、硬質な表面の洗浄のような限定された範囲にしか用いられることがないが、このことは、それらが起泡性が高すぎることで、および／または、洗浄力が乏しいことに起因する。また、分枝アルキル基を含むアルキルグリコシド生成物は、しばしば不快な臭いを有する。そこで、容易に生物分解され得るが、既知のアルキルグリコシドよりも優れた洗浄力および／またはより低い起泡性を有するような非イオン性界面活性剤を提供することが望まれる。

本発明に従って、驚くべきことに、以下の一般式を有するアルキルグリコシドが優れた洗浄特性および濡れ特性を有し、かつ、ほぼ同様の鎖長を有する他のアルキルグリコ

シドと比較して起泡性が低いということが見出された。



式中、 R^1 は2-5個、好ましくは、2-4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 は4-7個、好ましくは、5または6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^1 と R^2 の炭素原子数の和は7-11、好ましくは、7-9であり、 G は単糖類の残基であり、かつ x は1-4、好ましくは、1または2である。式(I)の化合物のうち、 R^1 が3個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 が5個の炭素原子を有するアルキル基であり、かつ G がグルコース残基である化合物は特に好ましい。本発明に従ったグルコシドは、不快な臭いを全く有さない。それに加え、それらは容易に生物分解されることができ、かつ、生物に対する毒性が低いことが見出されてきた。試験においては、そのアルキルグリコシドは皮膚に対していかなる刺激性も示さなかった。

本発明の化合物は、以下の式のアルコールと単糖類とを、アルコールの単糖類に対するモル比が2:1-80:1となるように、酸触媒の存在下で反応させることにより、通常の手法によって生成することができる。



R¹およびR²は上記のとおりである。触媒は無機酸または有機酸でもよい。反応は、減圧下、90-120℃で約1-4時間かけて行なわれる。適宜、結果として生じる反応混合物を、最初にろ過し、その後、有機塩基および／または無機塩基で中和する。最後に、必要であれば、過剰のアルコールを、たとえば蒸留によって、注意深く除去する。

式(11)のアルコールは、n-ペンタノール、n-ヘキサノールまたはn-ペンタノールとn-ヘキサノールの混合物、n-ペンタノールとn-ブタノールの混合物、n-ヘキサノールとn-ブタノールの混合物、ならびにn-ヘキサノールとn-ペンタノールの混合物から始まるゲルベ反応(Guerbet reaction)によって、または、相当するアルデヒドのアルドール縮合によって得られる。好ましくは、式(11)のアルコールは、2-プロピルヘプタノールである。反応物として適当に用いられる単糖類は、ペントースおよびヘキソースである。本発明のグルコシドの生成に用いられる単糖類の具体的な例としては、グルコース、マンノース、ガラクトース、タロース、アロース、アルトロース、イドース、アラビノース、キシロース、リボースおよびリキソースがある。通常、商業的な理由から、グルコースが好ましい。

本発明のアルキルグリコシドは、たとえば硬質な表面(hard surface)の油を除去し、もしくは、洗浄するための、洗剤組成物における界面活性剤として適当に用いられる。ラッカー仕上げされた、またはラッカー仕上げされていない金属表面の油を除去する場合において非常によい結果が得られる。本発明のアルキルグリコシドの他に、これらの組成物は、水溶性の可溶化剤を含むことが好ましく、さらに、錯化剤を含むことが適当である。

可溶化剤の例としては、モノブチルジエチレングリコールのようなアルキルエーテルポリアルキレングリコールや、ジエチレングリコール、ジプロピレングリ

コールおよびプロピレングリコールのようなグリコールや、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールのようなアルコールや、アルキル基が4-18個の炭素原子を有するようなアルキルグリコシド、ならびに／または、そのアルキル基が直鎖もしくは分枝鎖であり、飽和もしくは不飽和であり、8-20個の炭素原子を有し、かつアミン1モルにつき6-30モルのアルキレンオキシドを付加している第三級または第四級アミンのアルコキシラートがある。好ましくは、付加しているアルキレンオキシドの50-100モル%がエチレンオキシドからなり、その残りは、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとブチレンオキシドの混合物よりなる。異なるアルキレンオキシドを、ランダムにまたはブロックに付加させることもできる。洗剤組成物の起

泡性を低くするべきならば、アルキレンオキシド鎖を1-5モルのプロピレンオキシドおよび／またはブチレンオキシドの付加で終わらせる。通常、可溶化剤の、本発明のアルキルグリコシドに対する比は1:10-5:1であり、好ましくは1:3-3:1である。

錯化剤は、無機リン酸またはNTA、EDTA、クエン酸もしくはポリカルボン酸のような既存の無機錯化剤または有機錯化剤でもよい。添加量は、全く加えないところから本発明のアルキルグリコシドの重さの300%まで変化させてよい。好ましくは、錯化剤のアルキルグリコシドに対する重量比は1:10-2:1である。

洗剤組成物は、pH調整剤、消泡剤、酵素、別の界面活性剤および香料のようなさらに他の添加物を含んでもよい。組成物は通常水溶性であり、かつ、エマルション、マイクロエマルション、または溶液の形態である。

本発明は後述の例により、より詳細に説明される。

例1

3モルの2-プロピルヘプタノールと0.45モルのグルコースとを触媒である0.015モルの硫酸の存在下、110℃、70ミリバールで反応させることによりアルキルグリコシドを生成した。65分後、反応を中止させた。結果として生成した混合物は、減圧下で過剰のアルコールを蒸留により除去することによ

って処理した。収量は50 gであり、74%の2-プロピルヘプチルモノグルコシド、

15%の2-プロピルヘプチルジグルコシドおよびより重合度の高いオリゴマの残渣が含まれていた。グルコシドの平均重合度(DP)は約1.3であった。その構造は、ガスクロマトグラフィー、マススペクトロメトリーおよびNMRによって決定した。

例2

例1と同様に、2-ブチルオクタノールをグルコースと反応させた。反応温度は112℃であり、かつ、反応時間は90分であった。平均重合度は1.5であった。

例3

ここで、以下のそれぞれの洗剤組成物20ml、組成物がその重量の10倍の水で薄められたもの、を鉱油、煤、塩および粘土を塗り付けられ垂直に置かれた鉄の板に塗布した。塗布の後、組成物が塗られた表面を物理的な処理を全く行わず水で濯いだ。

表 1

成 分	組 成 , 重量%								
	1	2	3	4	A	B	C	D	E
グルコシド (例 1)	5	5	5						
グルコシド (例 2)				5					
グルコシド A			8.5		5				
グルコシド B						5			
グルコシド C							5		
グルコシド D								5	
ブチルジエチレングリコール		11		11	11	11	11	11	11
エトキシレート 化された 第四級脂肪族アミノ (Berol 555)	4								
NTA	5	5	3	3	3	3	3	3	5
水	86	79	83.5	81	81	81	81	81	84

グルコシド A = 2-エチルヘキシル - O (G) _x H

グルコシド B = イソオクチル - O (G) _x H

グルコシド C = n-ドデシル / n-テトラデシルグリコシド (Plantaren, APG
-600, Henkel)

グルコシド D = n-デシルグルコシド (Lutensol GD-70, BASF)

G = グルコシド残基、および、x = 1.5 (平均値)

洗浄効果の結果は、洗浄された表面の実際の清潔さ (cleanness) とともに洗浄された表面の面積対しても評価された。数字の 1 は全く向上が見られなかったことを示し、数字の 10 は表面が完全に清浄にされたことを示す。以下

の結果が得られた。

表 2

組成物	洗浄された表面、 cm^2	清潔さ
1	8 8	8
2	1 2 0	8
3	1 2 8	8
4	1 1 2	8
A	0	1
B	8 0	4
C	4 8	6
D	7 2	6
E	0	1

Ross-Miles ASTM D 1173-53に従って、異なる調製済みの溶液の泡立ちを測定した。以下の結果が得られた。

表 3

組成物	泡高、mm	
	直 後	5 分 後
1	1 9	3
2	2 3	5
3	8	5
4	3 0	7
A	7	0
B	2 0	3
C	6 7	6 3
D	4 6	4 5

これらの結果は、本発明に従うアルキルグリコシドは、優れた洗浄力を有し、かつ、許容できる程度の起泡性を示すが、それと同時に、10-14個の炭素原子からなる直

線状の炭素鎖を有するアルキルグリコシドと比較して明らかに優れたものであることを示す。8個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキルグリコシドを含む組成物は、不十分な洗浄力を示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE 94/00199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC5: C07H 15/04, C11D 1/66 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC5: C07H, C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
SE,DK,FI,NO classes as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 3839318 (RICHARD C. MANSFIELD), 1 October 1974 (01.10.74), see col. 1, 2, and 3 --	1-10
A	DE, B2, 2036472 (ATLAS CHEMICAL INDUSTRIES INC.), 4 February 1971 (04.02.71), see col. 3 and 4 --	1-10
A	EP, A2, 0387912 (KAO CORPORATION), 19 Sept 1990 (19.09.90), see part. page 1 and 2 -- -----	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 June 1994		13 -07- 1994
Name and mailing address of the ISA/ Swedish Patent Office Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 666 02 86		Authorized officer Eva Johansson Telephone No. +46 8 782 25 00

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

28/05/94

International application No.

PCT/SE 94/00199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3839318	01/10/74	NONE	
DE-B2- 2036472	04/02/71	FR-A- 2055596	07/05/71
		GB-A- 1277516	14/06/72
		US-A- 3772269	13/11/73
EP-A2- 0387912	19/09/90	JP-A- 2247193	02/10/90
		US-A- 5130420	14/07/92

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)